

# **Nm-class hydrophilic coating material for aluminium foil and its preparing process**

**Publication number:** CN1342732 (A)

**Also published as:**

**Publication date:** 2002-04-03

 CN1176169 (C)

**Inventor(s):** CHEN ZHIMING [CN]; WU XIA [CN]; SHAO LI [CN] +

**Applicant(s):** UNIV DONGNAN [CN] +

**Classification:**

- international: **B05D7/20; C09D171/00; B05D7/20; C09D171/00;** (IPC1-7): C09D171/00; B05D7/20

- European:

**Application number:** CN20011034055 20011018

**Priority number(s):** CN20011034055 20011018

## **Abstract of CN 1342732 (A)**

A nm-class hydrophilic coating for heat exchanger made of aluminium is prepared from the hydrophilic polymer A including polyether and the hydrophilic nm polymer particles B containing macro-molecular surfactant, cross-linkable unsaturated monomer, acrylamide and acrylic acid through adding A and methanol to a compounding kettle, dissolving at normal temp., adding deionized water, spirit blue and disinfectant, uniformly stirring, adding B, and uniformly stirring. It has excellent anticorrosion self-lubricating and hydrophilic performance.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C09D171/00

B05D 7/20

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01134055. X

[43] 公开日 2002 年 4 月 3 日

[11] 公开号 CN 1342732A

[22] 申请日 2001.10.18 [21] 申请号 01134055. X

[71] 申请人 东南大学

地址 210018 江苏省南京市四牌楼 2 号

[72] 发明人 陈志明 巫 峡 邵 利

陈亚凤 韩 峰

[74] 专利代理机构 南京经纬专利代理有限公司

代理人 沈 康

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 纳米亲水铝箔涂覆材料及其制备方法

[57] 摘要

纳米亲水铝箔涂覆材料及其制备方法是一种主要用于铝质热交换片,使之具有优异的防腐性能。自润滑能力和优异的亲水性能,该涂覆材料由亲水性聚合物 A 和亲水性纳米聚合物粒子 B 组合而成,其中亲水性聚合物 A 包括聚醚,亲水性纳米聚合物粒子 B 包括大分子表面活性剂 5-50% (wt)、丙烯酸酯 20-90% (wt)、丙烯酸 10-80% (wt)、可交联的不饱和单体 1-30% (wt),亲水性聚合物 A 与亲水性纳米聚合物粒子 B 的质量比为 1:9~9:1,以重量计算将水性聚合物 A 和甲醇加入到配料釜中常温溶解后加入去离子水、醇溶蓝、杀菌防霉剂,混均匀后加入亲水性纳米聚合物粒子 B,再搅拌均匀后即得到纳米亲水铝箔涂覆材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权利要求书

1、一种纳米亲水铝箔涂覆材料，其特征在于该涂覆材料由亲水性聚合物 A 和亲水性纳米聚合物粒子 B 组合而成，其中亲水性聚合物 A 包括聚醚，亲水性纳米聚合物粒子 B 包括大分子表面活性剂 5—50%(wt)、丙烯酸酯 20—90%(wt)、丙烯酸 10—80% (wt)、可交联的不饱和单体 1—30% (wt)，亲水性聚合物 A 与亲水性纳米聚合物粒子 B 的质量比为 1: 9~9: 1。

2、根据权利要求 1 所述的纳米亲水铝箔涂覆材料，其特征在于聚醚为聚氧乙烯醚或聚氧丙烯醚或聚氧丁烯醚或其嵌段聚合物或为通过酯化、缩合和交联反应得到的改性聚醚。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的纳米亲水铝箔涂覆材料，其特征在于亲水性聚合物 A 还包括聚乙烯吡咯烷酮和其它亲水性聚合物，亲水性聚合物 A 的重量组份为聚醚 69~99%、聚乙烯醇 0.1~30%、聚乙烯吡咯烷酮 0.1~30%、其它亲水性聚合物 0.1~30%。

4、根据权利要求 3 所述的纳米亲水铝箔涂覆材料，其特征在于其它亲水性聚合物包括羧甲基纤维素、水溶性环氧树脂、聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮。

5、根据权利要求 1 所述的纳米亲水性铝箔涂覆材料，其特征在于大分子表面活性剂为高效聚合物型石油原油破乳剂。

6、根据权利要求 1 所述的纳米亲水性铝箔涂覆材料，其特征在于可交联不饱和单体为甲基丙烯酸羟甲酯或甲基丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸环氧丙酯或二乙烯苯和丁二烯类含有两个双键或一个双键一个另外功能基团的单体。

7、根据权利要求 1 所述的纳米亲水铝箔涂覆材料，其特征在于亲水性纳米聚合物粒子 B 中还包括其它单体 0.1~40% (wt)，如：酯酸乙烯酯或苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯类单体。

8、一种纳米亲水铝箔涂覆材料的制备方法，其特征在于以重量计算将水溶性聚合物 A 和甲醇加入到配料釜中常温溶解后加入去离子水、醇溶蓝、杀菌防腐剂，混均匀后加入亲水性纳米聚合物粒子 B，再搅拌均匀后即得到纳米亲水铝箔涂覆材料。

9、根据权利要求 8 所述的纳米亲水铝箔涂覆材料的制备方法，其特征在于水溶性聚合物 A 的制备方法为将乙二醇 50 份和氢氧化钾加入到反应釜中，用氮

气置换和抽真空，然后边搅拌边升温至  $125 \pm 10^\circ\text{C}$  再通入环氧乙烷，维持釜内压力  $0.25\text{Mpa}$ ，保持反应压釜内的温度 1 小时后釜内压力降至  $0.1\text{Mpa}$  抽真空至  $0.08\text{Mpa}$  并保持  $0.5\text{h}$ ，得到聚醚即水性聚合物 A。

10、根据权利要求 8 所述的纳米亲水铝箔涂覆材料的制备方法，其特征在于亲水性聚合物粒子 B 的制备方法为：

(1) 将丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸环氧丙酯、大分子表面活性剂、乙二醇甲醚加入到乳化罐中进行乳化，得到乳化单体；

(2) 将过硫酸胺引发剂和去离子水加入到溶解罐中，常温搅拌使引发剂充分溶解得到引发剂的水溶液。

(3) 将乳化单体、大分子表面活性剂、引发剂水溶液、乙二醇甲醚加入到聚合釜中升温至  $80^\circ\text{C}$  进行聚合，最终得到亲水性纳米聚合物粒子。

## 纳米亲水铝箔涂覆材料及其制备方法

### 一、技术领域

本发明涉及一种涂装铝箔来制备亲水铝箔的纳米亲水铝箔涂覆材料及其制备方法。更具体地说,本发明涉及到的是一种使铝质热交换器翅片具有优异亲水性能(初始接触角 $<5^{\circ}$ ,持续亲水角 $<10^{\circ}$ ),并且具有优异防腐性能,没有气味,具有自润滑能力的纳米亲水铝箔涂覆材料。

### 二、背景技术

近几年来,空调器发展迅速,生产空调器的厂家在热交换器中广泛采用小片距、复杂片型的铝箔翅片来获得优良的换热效果,并且达到空调器小型化的目的。空调器的热交换器工作时,空气产生的冷凝水会在热交换器的翅片上形成水珠,当翅片间距小于2mm时,冷凝水珠会与相邻翅片上水珠连接起来形成水桥,而目前随着空调器的小型化发展,翅片间的间距要求愈来愈小,甚至要求达到1.2mm的间距,因此,水桥现象是非常严重的。水桥现象的产生造成风阻增大、风量下降,从而影响系统的热工性能,使致冷量减低。另外,尽管铝及其铝合金具有良好的抗腐蚀性,但是长期滞留的铝表面的冷凝水吸收空气中的氧及硫、氮等,在铝表面形成腐蚀电池,会加速腐蚀的发生,造成铝箔表面的粉化,吹出后会造成环境的污染,特别是在沿海地区,这种现象就更加严重。

为了防止上述现象的产生,提高和改善空调器的性能,就必须对热交换器的翅片进行亲水和防腐处理,也即采用具有亲水防腐的铝箔制备热交换器。

目前该方面的技术大致可以分成三类:(1)聚合物-纳米无机材料复合类;(2)聚合物纳米粒子-聚合物复合类;(3)单纯聚合物或聚合物与无机亲水材料复合类。

第一类亲水铝箔涂覆材料的制备方法如下:首先由0.1~10(wt)  $\text{SiO}_2$ 水溶胶和100(wt)乙烯硅氧烷反应得到有机-无机复合材料,然后与水溶性的含乙烯单体聚合,最后与固化剂和含羧基、羟基的聚酯树脂复合得到最终的产品。此种产品的最大缺点是采用的乙烯硅氧烷特别贵,并且得到的有机-无机复合粒子较大,得到的亲水铝箔亲水角仅达到 $20^{\circ}$ ;第二类亲水铝箔涂覆材料的制备方法如下:将丙烯酸聚氧乙烯醚酯、丙烯酸、丙烯酰胺和可交联的不饱和

单体在丙二醇单甲醚溶剂中进行聚合,利用丙烯酸聚氧乙烯醚酯的表面活性作用稳定所得粒子,然后与聚醚复合得到最终的产品,成膜时丙烯酸与聚醚间形成氢键交联,同时聚醚还起到润滑剂作用,其缺点是丙酸聚氧乙烯醚酯比较贵,同时得到的粒子达数百纳米,不容易深入到铝箔的孔穴中,因而和铝箔间的结合力不够强,需要预先用铬酸盐进行处理,这在环保要求比较高的今天是不容许的;第三类亲水铝箔涂覆材料的制备方法如下:直接将聚醚与亲水性聚合物,如:聚谷氨酸、聚乙烯吡咯烷酮、水溶性环氧树脂和水性醇酸树脂等复合得到最终的产品,此种方法最大的问题是难以有效地降低持续亲水角。据文献报道,此种方法得到的产品涂覆后得到的亲水铝箔持续亲水角在 30 度左右,难以满足空调器的超级小型化要求。

### 三、技术内容

#### (1) 发明目的

本发明的目的是提供一种亲水角度小、无污染、成本低、无异味、附着力强并且具有防腐性能的纳米亲水铝箔涂覆材料及其制备方法。

#### (2) 技术方案

本发明的涂覆材料由亲水性聚合物 A 和亲水性纳米聚合物粒子 B 组合而成,其中亲水性聚合物 A 包括聚醚,亲水性纳米聚合物粒子 B 包括大分子表面活性剂 5—50% (wt)、丙烯酸胺 20—90% (wt)、丙烯酸 10—80% (wt)、可交联的不饱和单体 1—30% (wt),亲水性聚合物 A 与亲水性纳米聚合物粒子 B 的质量比为 1:9~9:1,聚醚为聚氧乙烯醚或聚氧丙烯醚或聚氧丁烯醚或其嵌段聚合物或为通过酯化、缩合和交联反应得到的改性聚醚,亲水性聚合物 A 还包括聚乙烯吡咯烷酮和其它亲水性聚合物,亲水性聚合物 A 的重量组份为聚醚 69~99%、聚乙烯醇 0.1~30%、聚乙烯吡咯烷酮 0.1~30%、其它亲水性聚合物 0.1~30%,其它亲水性聚合物包括羧甲基纤维素、水溶性环氧树脂、聚乙烯醇和聚乙烯吡咯烷酮,大分子表面活性剂为高效聚合物型石油原油破乳剂,可交联不饱和单体为甲基丙烯酸羟甲酯或甲基丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸环氧丙酯或二烯苯和丁二烯类含有两个双键或一个双键一个另外功能基团的单体,亲水性纳米聚合物粒子 B 中还包括其它单体 0.1~40% (wt),如:酯酸乙酯或苯乙酯或甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯类单体,以重量计算将水溶性聚合物 A 和甲醇加入到配料釜中常温溶解后加入去离子水、醇溶蓝、杀菌防腐剂,混均匀

后加入亲水性纳米聚合物粒子 B，再搅拌均匀后即得到纳米亲水铝箔涂覆材料，水溶性聚合物 A 的制备方法为将乙二醇 50 份和氢氧化钾加入到反应釜中，用氮气置换和抽真空，然后边搅拌边升温至  $125 \pm 10^\circ\text{C}$  再通入环氧乙烷，维持釜内压力 0.25Mpa，保持反应压强内的温度 1 小时后釜内压力降至 0.1Mpa 抽真空至 0.08Mpa 并保持 0.5h，得到聚醚即水性聚合物 A，亲水性聚合物粒子 B 的制备方法为：（1）将丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酸环氧丙酯、大分子表面活性剂、乙二醇甲醚加入到乳化罐中进行乳化，得到乳化单体；（2）将过硫酸胺引发剂和去离子水加入到溶解罐中，常温搅拌使引发剂充分溶解得到引发剂的水溶液；（3）将乳化单体、大分子表面活性剂、引发剂水溶液、乙二醇甲醚加入到聚合釜中升温至  $80^\circ\text{C}$  进行聚合，最终得到亲水性纳米聚合物粒子。

### （3）技术效果

本发明具有亲水角度小、无污染、成本低、无异味、附着力强并且有防腐性能。具体的测试方法为：

① 亲水层的亲水性采用水滴在涂层表面的接触角来表示，采用上海中晨数字有限公司生产的 JC2000A 型界面张力接触角测量仪进行测试。

② 在室温环境下，将试样固定于水流量为  $15\text{kg/m}^2\text{h}$  的流水中，浸渍 8h 后取出然后置于  $80^\circ\text{C}$  的烘箱中，干燥 16h，以上为 1 个流水周期，重复 4 次，最后测量得到的亲水角即为持续亲水角。

③ 防腐性能采用盐雾实验来确定，按 GB5944—86 来进行实验确定。

④ 附着力实验方法如下：用单片刀在试样的涂层上以 1mm 为间隔划出横竖 11 条，制成 100 个小格，然后先用力压胶带纸于划格部位，接着用力向后拉，使胶带从亲水层表面剥落，目测亲水层有无脱落，每个小格亲水层保留不足 70% 的视为脱落。

⑤ 亲水层的气味检测，直接采用嗅觉检验。

#### 1、性能测试结果：

- a 初始接触角  $< 5^\circ$ ；
- b 持续接触角  $< 10^\circ$ ；
- c 水濡性：水膜完整、无缩合和分层现象；
- d 耐腐蚀性：腐蚀等级  $\geq 6$  级；
- e 附着性能：脱落率  $\leq 5\%$ ；

g 涂层气味：无异味

#### 四、具体实施方式

水溶性聚合物 A：其中包括聚醚 70~100% (wt)；聚乙烯醇 0~30%(wt)；聚乙炔吡咯烷酮 0~30%(wt)；其它亲水性聚合物 0~30% (wt)。亲水性纳米聚合物粒子 B：其组分包括：(1) 大分子表面活性剂 5~50% (wt)；(2) 丙烯酸胺 20~90% (wt)；(3) 丙烯酸 10~80% (wt)；(4) 可交联的不饱和单体 1~30 (wt)；(5) 上述单体以外的其它单体 0~40% (wt)；

(a) 水溶性聚合物中的聚醚可以是聚氧乙烯醚、聚氧丙烯醚、聚氧丁烯醚或其嵌段共聚物，亦可以通过酯化、缩合和交联反应得到的改性聚醚；聚乙烯醇和聚乙炔吡咯烷酮的分子量在 500~50000 的范围内；其它亲水性聚合物包括羧甲基纤维素和水溶性环氧树脂；

(b) 大分子表面活性剂采用的是我们已经申请的专利 CN01113543.3 中给出的高效聚合物型石油原油破乳剂；

(c) 丙烯酸单体是指丙烯酸和甲基丙烯酸类的单体或丙烯酰胺和羟甲基丙烯酸胺类的单体；

(d) 可交联的不饱和单体包括：甲基丙烯酸羟甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸环氧丙酯、二乙烯苯和丁二烯类含有两个双键或一个双键一个另外功能基团的单体；

(e) 其它单体是指醋酸乙酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯及丙烯酸乙酯类单体；

(f) 亲水性纳米聚合物粒子的制备采用的是乳液聚合法，引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾类水溶性的引发剂，其加入量为 0.1~5% (wt)，溶剂为水、甲醇、乙醇、丙二醇丁醚类的溶剂，设计固含量 10~50%；

(g) A 和 B 的质量比 (按固含量计) 为 1: 9~9: 1；

(h) 如果有必要，纳米亲水铝粉涂覆材料的组分还可以包括交联剂、杀菌剂、抗霉剂和颜料，其加入量 0~30%。

本发明将通过下面的实例进一步加以详细说明。

#### 亲水性聚合物 A 的制备

乙二醇 50 份 (wt) 和氢氧化钾 4.2 份 (wt) 加入到反应釜中，用氮气置换和抽真空 3 次，然后边搅拌边升温至  $125 \pm 10^\circ\text{C}$ ，然后通入环氧乙烷 1320 份 (wt)，维持釜内压力 0.25MPa 以下，环氧乙烷加料完成后，继续维持该温度反应 1h 至



釜内压力降至 0.1Mpa，然后抽真空 0.085Mpa，并且保持 0.5h，其产物为所需聚酯即水溶性聚合物 A。

#### 亲水性纳米聚合物粒子 B 的制备

(1) 将 6 份 (wt) 丙烯酸、12 份 (wt) 丙烯酰胺、4 份 (wt) 甲基丙烯酸环氧丙酯、4 份 (wt) 大分子表面活性剂、40 份 (wt) 乙二醇甲醚加入到乳化罐 B 中进行乳化，得到乳化单体；

(2) 将 0.5 份 (wt) 过硫酸铵引发剂和 10 份 (wt) 去离子水加入到溶解罐中，常温搅拌使引发剂充分溶解得到引发剂的水溶液；

(3) 将 6 份 (wt) 乳化单体、4 份 (wt) 大分子表面活性剂、4 份 (wt) 引发剂溶液、50 份 (wt) 乙二醇甲醚加入到聚合釜中，升温至 80℃进行聚合。每隔 1.5h 补充 1 份 (wt) 引发剂水溶液，乳化单体在 12 小时内加完，滴加完成后，再保温反应 6h，得到最终的亲水性纳米聚合物粒子。

#### 纳米亲水铝箔涂覆材料的制备

将 30 份 (wt) 亲水聚合物 35 份 (wt) 甲醇加入到配料釜中常温溶解后，加入 360 份 (wt) 去离子水，再加入 5 份 (wt) 醇溶蓝和杀菌防腐剂 20 份 (wt)，混合均匀后加入 30 份 (wt) 亲水性纳米聚合物粒子，再搅拌均匀后即得到固含量 10% 的最终纳米亲水铝箔涂覆材料产品。

纳米亲水铝箔涂覆材料的涂覆方法如下：首先用三氯乙烯、汽油类溶剂对铝箔进行洗涤脱脂，然后用酸和/或碱脱脂，用流水清洗后在 100℃下干燥，然后采用浸渍或滚涂方法进行涂装，在 100~250℃下保持 5s~5min 即可得到最终的亲水铝箔。